

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hae-ree Joo et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: July 3, 2003

Examiner:

For: SINGLE LAYERED ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-41580

Filed: July 16, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: July 3, 2002

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

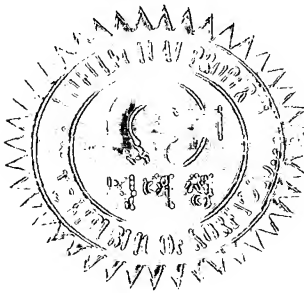
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0041580
Application Number

출원년월일 : 2002년 07월 16일
JUL 16, 2002
Date of Application

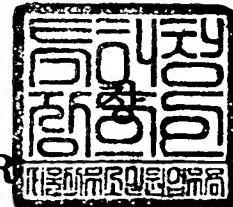
출원인 : 삼성전자주식회사
SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.
Applicant(s)



2003 04 12
 년 월 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0007
【제출일자】	2002.07.16
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	전자 사진용 감광체
【발명의 영문명칭】	Electrophotographic photoreceptor
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주혜리
【성명의 영문표기】	J00,Hae Ree
【주민등록번호】	781218-2063511
【우편번호】	157-012
【주소】	서울특별시 강서구 화곡2동 859-16호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김범준
【성명의 영문표기】	KIM,Beom Jun
【주민등록번호】	700502-1019313
【우편번호】	463-773

【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동(시범단지) 우성아파트 212동 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이남정
【성명의 영문표기】	LEE,Nam Jeong
【주민등록번호】	701125-1408715
【우편번호】	135-270
【주소】	서울특별시 강남구 도곡동 965 중명하니빌아파트 101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이환구
【성명의 영문표기】	LEE,Hwan Koo
【주민등록번호】	670923-1056925
【우편번호】	440-040
【주소】	경기도 수원시 장안구 신흥동 147-2
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	요코다 사부로
【성명의 영문표기】	YOKOTA,Saburo
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 554동 1202호
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	연경열
【성명의 영문표기】	YON,Kyung YoI
【주민등록번호】	630324-1042129
【우편번호】	463-050
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 291 효자촌 동아아파트 207동 501호
【국적】	KR
【심사청구】	청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 6 면 6,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 20 항 749,000 원

【합계】 784,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 전자 사진 감광체에 관한 것으로, 특히 화상 결함이 감소하고 전기적 특성이 개선된 전자 사진 감광체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 전자사진 감광체는 전도성 지지체로부터의 전자 유입을 억제하여 화상결함을 최소화하면서도, 하부코팅층에 포함되어 있는 전하 수송 물질로 인하여 노광 전위 상승을 억제하여 전기적 특성의 개선이 가능하여 복사기 외에도 레이저 프린터, CRT 프린터, LED 프린터, 액정 프린터 및 레이저 전자 사진 분야에서 사용할 수 있으며, 특히 습식토너 전자사진 현상용으로 유용하다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

전자 사진용 감광체{Electrophotographic photoreceptor}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 전자 사진 감광체에 관한 것으로, 특히 화상 결함이 감소하고 전기적 특성이 개선된 전자 사진 감광체에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 전자사진 감광체는 전도성 기판 상에 전하 발생 물질, 전하 수송 물질, 결합제 수지 등으로 구성되는 감광층을 형성하여 이루어진다. 감광층으로서는 전하 발생층과 전하 수송층을 적층하여 얻어지는 기능 분리형의 적층형 감광체가 주로 사용되고 있다.
- <3> 한편, 단순한 제조공정으로 생산가능한 단층형 감광체가, 오존 발생이 적은 플러스의 코로나 방전에서 사용가능한 양대전성인 이점으로 인해 주목을 받고 있으며, 최근 활발하게 개발 연구가 진행되고 있다.
- <4> 단층형 전자 사진 감광체로서 종래에는, 예를 들어 미국특허 제3,484,237호에 공지된 PVK/TNF 전하 이동 착체로 된 감광체, 미국특허 제3,397,086호에서 공지된 광전도성 프탈로시아닌을 수지에 분산시킨 감광체, 미국특허 제3,615,414호에서 공지된 티아피릴륨(thiapyrylium)과 폴리카보네이트의 용집체를 전하 수송 물질과 함께 수지에 분산시킨

감광체 등이 대표적이지만, 이들 감광체는 정전기 특성이 충분하지 않고, 재료 선택에 제약이 크며 재료의 유해성 등이 문제가 되어 현재는 사용되고 있지 않다.

<5> 현재 개발의 주류가 되고 있는 단층형 감광체는 일본공개특허 소54-1633호 등에서 공지된 전하 발생 물질을 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질과 함께 결합제 수지에 분산시킨 구성으로 된 감광체이다. 이와 같은 감광체는 전하 발생과 전하 수송이 각각의 재료에 기능이 분리되어 있으므로 재료 선택의 폭이 크고, 또한 전하 발생 물질의 농도를 낮게 설정할 수 있어 감광층의 기능적, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

<6> 상기와 같은 층구조로도 감광체는 화상 형성을 위한 기본 성능을 발휘할 수 있으나, 실용적으로는 화상 결합이 없는 양호한 화상을 얻는 것이 중요하고, 더욱이 반복해서 장시간 사용할 때에는 화상 손실 없이 양호한 화질을 장시간 유지하는 것이 더욱 요구된다. 그러나 유기 감광층이 전도성 지지체 상에 직접 코팅되었을 경우 전도성 지지체로부터의 전자 유입으로 인한 화상 결합이 발생하게 된다. 이와 같은 화상 결합은 결국 감광체의 실용성을 저하시키는 문제가 된다. 이러한 문제를 극복하기 위해 전도성 지지체 상에 양극 산화처리를 하거나 감광층 아래에 마이크론 단위 이하의 두께를 갖는 박막의 하부 코팅층을 형성시켰지만 화상 결합의 문제는 여전히 해결되지 않았다. 특히 하부 코팅층의 두께를 1마이크론 이상으로 두껍게 형성할 경우는 화상 결합을 최소화시킬 수는 있지만, 전도성 지지체로 유입되어야 할 전하의 이동이 방해되고, 이로 인해 노광 전위가 증가되어 전기적 특성이 불량해진다는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 화상결합을 최소화하는 동시에 전기적 특성이 개선된 전자 사진 감광체를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<8> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은

<9> 전도성 지지체;

<10> 하부 코팅층; 및

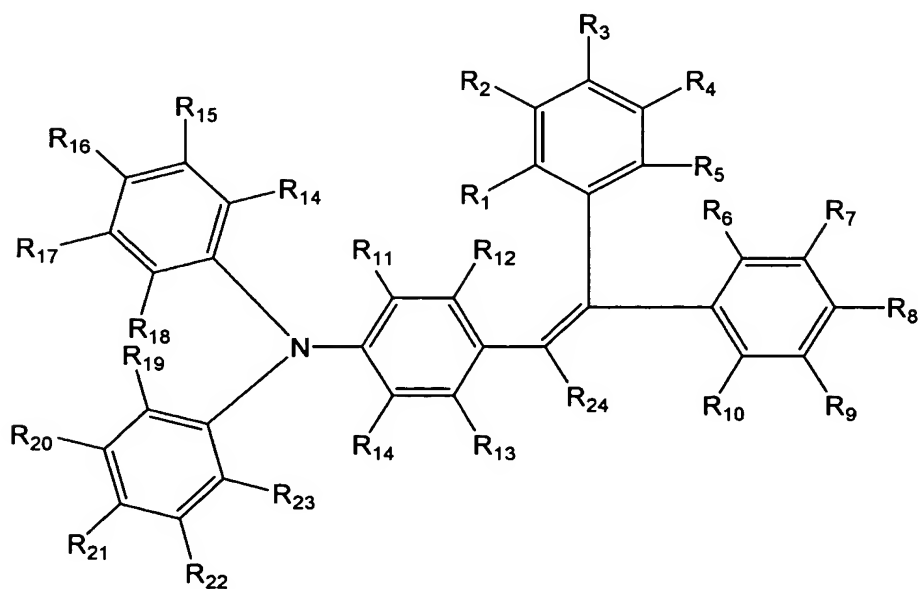
<11> 감광층을 포함하며,

<12> 상기 하부 코팅층이 유기용매에 가용성인 전하수송물질 및 결합제 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체를 제공한다.

<13> 상기 전하수송물질은 하기 화학식 1의 화합물이 바람직하다.

<14> <화학식 1>

<15>

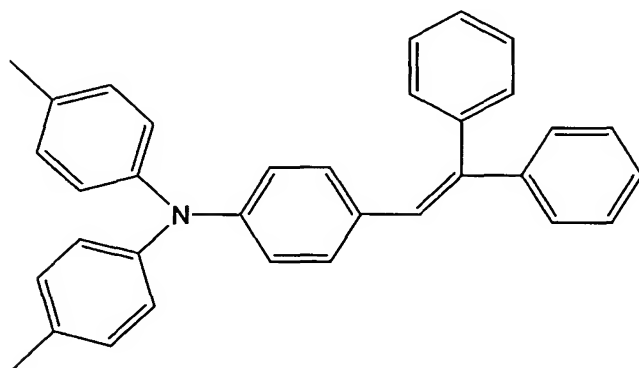


<16> (식중, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}$, 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 할로겐화알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타낸다.)

<17> 상기 화학식 1의 화합물로서 하기 화학식 2의 화합물이 바람직하다.

<18> <화학식 2>

<19>



<20> 상기 하부 코팅층에 사용되는 전하수송물질을 용해하기 위한 용매로서는 알콜계 용매, 할로겐화 용매, 또는 이들을 혼합한 공용매가 바람직하다.

<21> 상기 알콜계 용매로서는 2-클로로에탄올이 바람직하다.

<22> 상기 할로겐화 용매로서는 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로포름, 디클로로메탄, 또는 디클로로에탄 등이 바람직하다.

<23> 상기 하부 코팅층에 사용되는 결합제 수지로서는 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭시수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 에틸 셀룰로오스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-메틸 셀룰로오스, 폴리우레탄 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 폴리아미드 수지가 바람직하며, 보다 바람직하게는 주 성분으로서 폴리아미드 분자 중에 에테르 결합을 갖는 공중합 폴리아미드, 혹은 폴리아미드 분자 중에 저급 알킬기를 가질 수 있는 지방족 고리 또는 헤테로원자 고리를 갖는 공중합 폴리아미드가 좋다.

<24> 상기 하부코팅층은 1 내지 5 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

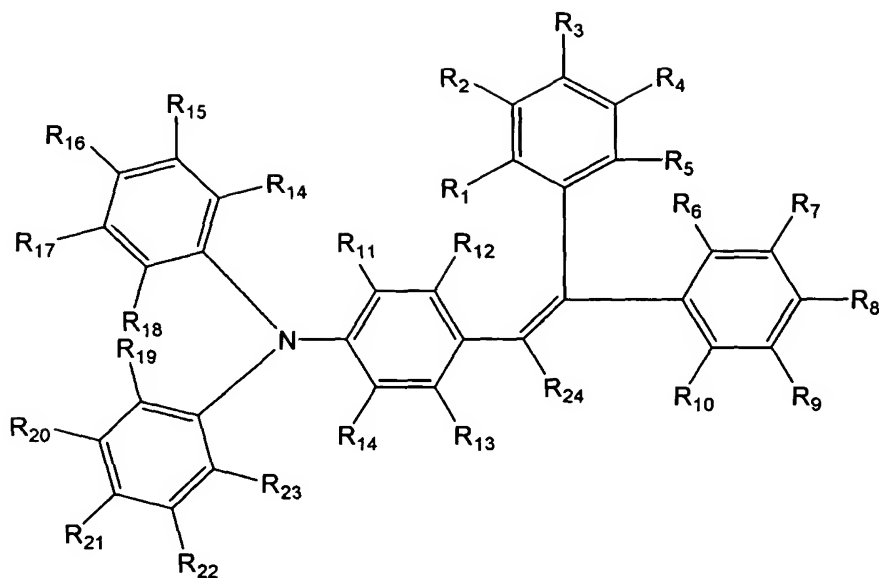
<25> 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

<26> 본 발명은 화상결함을 최소화하는 동시에 전기적 특성이 개선된 전자 사진 감광체를 제공하기 위한 것으로, 본 발명의 감광체는 전도성 지지체; 하부 코팅층; 및 감광층을 포함하며, 상기 하부 코팅층은 유기용매에 가용성인 전하수송물질 및 결합제 수지를 포함한다. 이와 같이 전도성 지지체와 감광층 사이에 적절한 두께의 중간층으로서 하부 코팅층을 개재시킴으로써 전도성 지지체로부터의 전자의 유입을 막아 화상결함을 최소화시킬 수 있으며, 또한 전하수송물질을 첨가하여 하부 코팅층의 두께로 인해 생기는 노광 전위 상승을 억제하여 전기적 특성의 개선을 얻을 수 있게 된다.

<27> 상기 본 발명의 하부 코팅층에 사용되는 전하수송물질은 하기 화학식 1의 화합물이 바람직하다.

<28> <화학식 1>

<29>



<30> (식중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, 및 R₂₄는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 할로젠화알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타낸다.)

<31> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 약 12 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬 라디칼은 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-

부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸 등을 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬 라디칼이 더욱 더 바람직하다.

<32> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 바람직한 알콕시 라디칼이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 상기 알콕시 라디칼은 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시 라디칼을 제공할 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 할로알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시를 들 수 있다.

<33> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 상기 아릴기는 히드록시, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3개의 치환기를 가질 수 있다.

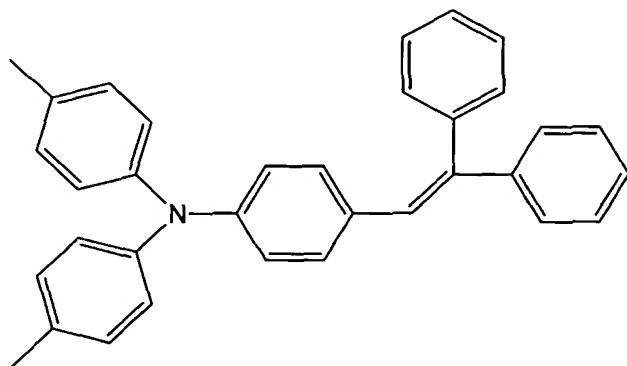
<34> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아르알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다.

<35> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 할로겐화알킬기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기에서 수소원자중 일부가 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 플루오로메틸, 클로로에틸 등이 있다.

<36> 상기 화학식 1의 화합물 중 바람직한 구조의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물이다.

<37> <화학식 2>

<38>



<39> 상기 하부 코팅층에 사용되는 전하수송물질을 용해하기 위한 용매로서는 알콜계 용매, 할로겐화 용매, 또는 이들을 혼합한 공용매가 바람직하며, 보다 바람직하게는 2-클로로에탄올, 1,1,2-트리클로로에탄/디클로로메탄 또는 2-클로로에탄올/디클로로메탄이 좋다.

- <40> 상기 알콜계 용매로서는 통상적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 2-클로로에탄올이 좋다. 또한 상기 할로젠화 용매로서는 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로포름, 디클로로메탄, 또는 디클로로에탄 등이 바람직하며, 디클로로메탄이 특히 바람직하다.
- <41> 상기 하부 코팅층에 사용되는 결합제 수지로서는 감광체를 제조하기 위하여 해당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 아무 제한없이 사용할 수 있으나, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭시수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 에틸 셀룰로오스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-메틸 셀룰로오스, 폴리우레탄 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도 폴리아미드 수지가 바람직하며, 보다 바람직하게는 주성분으로서 폴리아미드 분자 중에 에테르 결합을 갖는 공중합 폴리아미드, 혹은 폴리아미드 분자 중에 저급 알킬기를 가질 수 있는 지방족 고리 또는 헤테로원자 고리를 갖는 공중합 폴리아미드가 좋다.
- <42> 상기 하부코팅층은 1 내지 5 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하며, 두께가 1 μ m 미만인 경우는 전도성 지지체로부터의 전자 유입을 억제하기 곤란해지고, 5 μ m를 초과하는 경우에는 노광 전위가 상승하여 전기적 특성이 악화될 우려가 있다.
- <43> 일반적으로 전자사진 감광체는 도전성의 지지체 상에 감광층을 도포한 것이 사용된다. 상기 도전성 지지체로서는 금속, 플라스틱 등으로 이루어진 드럼 혹은 벨트 형상을 갖는 것을 사용한다.

- <44> 상기 감광층은 적층형 또는 단층형의 두가지로 크게 나눌 수 있으며, 상기 적층형은 전하 생성 물질을 포함하는 전하 생성층 및 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 가지고, 상기 단층형은 단일층에 전하 생성 물질 및 전하 수송 물질을 모두 포함한다.
- <45> 감광층에 사용되는 상기 전하 생성 물질로서는, 예를 들면 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료, 퀴논계 안료, 페릴렌계 안료, 인디고계 안료, 비스벤조이미다졸계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 아줄레늄계 염료, 스쿠아릴륨계 염료, 피릴륨계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 시아닌계 염료 등의 유기재료나, 아모퍼스 실리콘, 아모퍼스 셀레늄, 삼방정 셀레늄, 텔루륨, 셀레늄-텔루륨 합금, 황화카드뮴, 황화안티몬, 황화아연 등의 무기재료를 들 수 있다. 감광층에 사용되는 전하 생성 물질은 상기 물질들에 한정되는 것은 아니며, 또한 이들을 단독으로 사용하는 것도 가능하지만, 2종류 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- <46> 상기 적층형 감광층의 경우에는 상기 전하 생성 물질을 결합제 수지와 함께 용매에 분산시켜서 도포하거나 진공증착, 스퍼터링, CVD법 등의 수단으로 성막하여 전하생성층을 형성한다. 전하 생성 물질의 두께는 통상 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ 의 범위내에서 설정한다. 상기 두께가 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면 전하 발생이 이루어지지 않을 염려가 있고, $1.0\mu\text{m}$ 를 초과하면 암감쇄(dark decay)가 커지고, 효율성이 저하되는 문제점이 있다.
- <47> 상기 감광층에 전하 생성 물질과 함께 사용되는 결합제 수지로서는 전기절연성의 고분자 중합체가 바람직하고, 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭

시수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 에틸 셀룰로오스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-메틸 셀룰로오스, 폴리우레탄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 고분자 중합체는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<48> 상기 단층형 감광체의 경우에는 상기 전하 생성 물질을 결합제 수지와 전하 수송 물질 등과 함께 용매에 분산시켜 도포하는 것에 의하여 감광층이 얻어진다. 이 경우, 전하 수송 물질로서는 정공 수송 물질과 전자 수송 물질이 있다.

<49> 본 발명의 감광층에 사용하는 것이 가능한 정공 수송 물질로서는, 예를 들면 피렌계, 카바졸계, 히드라존계, 옥사졸계, 옥사디아졸계, 피라졸린계, 아릴아민계, 아릴메탄계, 벤지딘계, 티아졸계, 스티릴계 등의 함질소환식 화합물이나 축합다환식 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들의 치환기를 주쇄 혹은 측쇄에 갖는 고분자 화합물이나 폴리실란계 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 하지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

<50> 본 발명의 감광층에 사용하는 것이 가능한 전자 수송 물질로서는, 예를 들면 벤조퀴논계, 시아노에틸렌계, 시아노퀴노디메탄계, 플루오레논계, 크산톤계, 페난트라퀴논계, 무수프탈산계, 티오피란계, 디페노퀴논계 등의 전자흡인성 저분자화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않고, 전자수송성 고분자화합물이나 n형반도체 특성을 갖는 안료 등이어도 좋다.

<51> 본 발명의 전자사진 감광체에 병용할 수 있는 전하 수송 물질 또는 정공 수송 물질은 여기서 든 것에 한정되지 않으며, 그 사용에 있어서는 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <52> 상기 감광층의 두께는 적층형, 단층형에 관계없이 통상 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 의 범위 내로 설정된다. 도포법에 사용되는 용매로서는 알콜류, 케톤류, 아미드류, 에테르류, 에스테르류, 술폰류, 방향족류, 지방족 할로젠화 탄화수소류 등의 유기용매를 들 수 있다. 도포법으로서는 침지도포, 링 도포, 롤 도포, 스프레이 도포 등을 들 수 있지만, 본 발명의 전자사진 감광체는 어떠한 방법을 사용하여 작성하여도 좋다.
- <53> 상기 적층형 또는 단층형 감광층에서, 사용되는 전하 수송 물질과 결합제 수지의 함량 비율은 1:0.5 내지 1:2인 것이 바람직하다. 전하 수송 물질에 대한 결합제 수지의 비율이 1:0.5 미만이면 감광층 중의 수지 함유량이 적게 되어 바람직하지 않고, 1:2를 초과하면 전하 수송 능력이 불충분하게 되므로 감도가 부족하여 잔류전위가 크게 되는 경향이 있어 바람직하지 않다.
- <54> 본 발명에 있어서, 인터페이스 밴드의 형성을 억제하고 지지체 상의 결합을 보충하기 위하여 상기 지지체와 감광층 사이에 도전층을 더 형성할 수 있다. 상기 도전층은 카본 블랙, 그래파이트, 금속 분말, 또는 금속 산화물 분말과 같은 도전성 분말을 용매에 분산시킨 후 얻어진 분산액을 지지체 상에 도포하고 건조시켜 얻어진다. 상기 도전층의 두께는 5 내지 $50\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다.
- <55> 또한, 결합제 수지와 함께 가소제, 레벨링제, 분산안정제, 산화방지제, 광열화방지제 등의 첨가제를 사용하는 것도 가능하다.
- <56> 산화방지제로서는, 예를 들면 페놀계, 황계, 인계, 아민계 화합물 등의 산화방지제를 들 수 있다.

<57> 광열화방지제로서는, 예를 들면 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

<58> 상기 본 발명에 따른 감광체는 복사기 외에도 레이저 프린터, CRT 프린터, LED 프린터, 액정 프린터 및 레이저 전자 사진 분야에서 사용할 수 있다. 특히 습식토너 전자 사진 현상용으로 유용하다.

<59> 이하에서 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

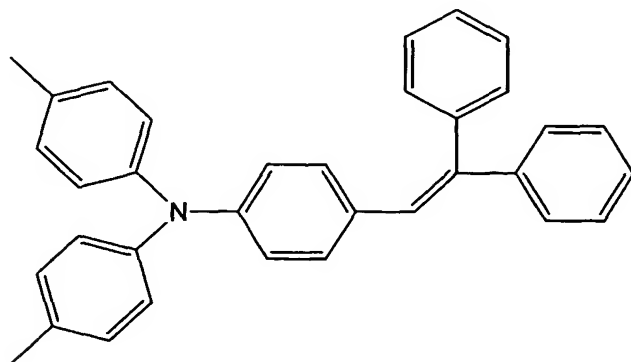
<60> 실시예 1

<61> -하부 코팅층

<62> 알루미늄 드럼에 폴리아마이드(Amilan Toray Nylon CM8000) 0.25g, 전하 수송 물질인 하기 화학식 2의 화합물(HCT202, Hodogaya사제) 0.25g을 공용매(2-클로로에탄올 6.65g, 디클로로메탄 2.85g)에 용해시키고 여과(포어 크기= 1 μ m)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 120℃에서 30분 동안 건조하여 두께 약 2미크론의 하부 코팅층을 형성하였다.

<63> <화학식 2>

<64>



<65> -감광층

<66> 조성

<67> 감마형 티타닐 프탈로시아닌(γ -TiOPc, H.W.Sands): 8 중량부

<68> 정공수송물질(MPCT10, Mitsubishi paper Mills): 30 중량부

<69> 전자 수송 물질(BCMF, Samsung Imaging Lab.): 20중량부

<70> 바인더(O-PET, Kanebo): 60 중량부

<71> 산화 방지제(Irganox 1010,Ciba): 11.8 중량부

<72> 상기 조성중 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 제외한 다른 물질을 1,1,2-트리클로로에탄(4)/디클로로메탄(6) 공용매 460.2중량부에 용해하였다. 구성 물질을 다 녹인 후 밀링된 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 넣고 분산시켜 여과(포어 크기= $5\mu\text{m}$)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 110℃에서 60분 동안 건조하여 두께 약 $12\mu\text{m}$ 의 감광층을 상기 하부 코팅층 위에 형성하여 감광체를 완성하였다.

<73> 비교예 1

<74> -감광층

<75> 조성

<76> 감마형 티타닐 프탈로시아닌(γ -TiOPc, H.W.Sands): 8 중량부

<77> 정공수송물질(MPCT10, Mitsubishi paper Mills): 30 중량부

<78> 전자 수송 물질(BCMF, Samsung Imaging Lab.): 20중량부

<79> 바인더(O-PET, Kanebo): 60 중량부

<80> 산화 방지제(Irganox 1010, Ciba): 11.8 중량부

- <81> 상기 조성중 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 제외한 다른 물질을 1,1,2-트리클로로에탄(4)/디클로로메탄(6) 공용매 460.2중량부에 용해하였다. 구성 물질을 다 녹인 후 밀링된 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 넣고 분산시켜 여과(포어 크기= 5 μ m)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 110℃에서 60분 동안 건조하여 두께 약 12 μ m의 감광층을 알루미늄 드럼상에 형성하여 감광체를 완성하였다.
- <82> 비교예 2
- <83> -하부코팅층
- <84> 알루미늄 드럼에 폴리아마이드(Amilan Toray Nylon CM8000) 0.3g을 2-클로로에탄을 9.7g에 용해시키고 여과(포어 크기=1 μ m)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 120℃에서 30분 동안 건조하여 두께 약 1미크론 이하의 하부코팅층을 형성하였다.
- <85> -감광층
- <86> 조성
- <87> 감마형 티타닐 프탈로시아닌(γ -TiOPc, H.W.Sands): 8 중량부
- <88> 정공수송물질(MPCT10, Mitsubishi paper Mills): 30 중량부
- <89> 전자 수송 물질(BCMF, Samsung Imaging Lab.): 20중량부
- <90> 바인더(O-PET, Kanebo): 60 중량부
- <91> 산화 방지제(Irganox 1010, Ciba):11.8 중량부
- <92> 상기 조성중 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 제외한 다른 물질을 1,1,2-트리클로로에탄(4)/디클로로메탄(6) 공용매 460.2중량부에 용해하였다. 구성 물질을 다 녹인 후 밀링된 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 넣고 분산시켜 여과(포어 크기= 5 μ m)한 후 링코팅장

치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 110℃에서 60분 동안 건조하여 두께 약 12 μ m의 감광층을 상기 하부 코팅층 위에 형성하여 감광체를 완성하였다.

<93> 비교예 3

<94> -하부코팅층

<95> 알루미늄 드럼에 폴리아마이드(Amilan Toray Nylon CM8000) 0.5g을 2-클로로에탄올 9.5g에 용해시키고 여과(포어 크기=1 μ m)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 120℃에서 30분 동안 건조하여 두께 약 2 미크론의 하부코팅층을 형성하였다.

<96> -감광층

<97> 조성

<98> 감마형 티타닐 프탈로시아닌(γ -TiOPc, H.W.Sands): 8 중량부

<99> 정공수송물질(MPCT10, Mitsubishi paper Mills): 30 중량부

<100> 전자 수송 물질(BCMF, Samsung Imaging Lab.): 20중량부

<101> 바인더(O-PET, Kanebo): 60 중량부

<102> 산화 방지제(Irganox 1010, Ciba): 11.8 중량부

<103> 상기 조성중 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 제외한 다른 물질을 1,1,2-트리클로로에탄(4)/디클로로메탄(6) 공용매 460.2중량부에 용해하였다. 구성 물질을 다 녹인 후 밀링된 감마형 티타닐 프탈로시아닌을 넣고 분산시켜 여과(포어 크기= 5 μ m)한 후 링코팅장치에서 300mm/min의 속도로 코팅하고, 110℃에서 60분 동안 건조하여 두께 약 12 μ m의 감광층을 상기 하부 코팅층 위에 형성하여 감광체를 완성하였다.

<104> 실험예 1: 화상 평가

<105> 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 3에서 얻어진 전자사진 감광체를 사용하여 제작된 습식토너현상기로 프린팅하여 얻어진 화상에 대하여 화상 결함(화상에서 미소점 발생 여부)을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다(대전전위를 900V 에 맞추었다).

<106> 【표 1】

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
화상결함	없음	있음	있음	없음

<107> 상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이 화상 평가 결과 하부 코팅층이 없는 비교예 1, 있는 경우라 하더라도 두께가 1미크론 이하인 비교예 2의 경우 화상에 작은 미소점들이 생기는 결함이 나타났다. 하지만 실시예 1과 비교예 3과 같이 1미크론 이상의 하부 코팅층 두께를 갖는 경우 화상결함이 생기지 않았다.

<108> 실험예 2: 전기적 특성 평가

<109> 상기 실시예 1, 비교예 1 및 3에서 제조한 감광체에 대하여 PDT2000(QEA)으로 8kV 인가시의 대전전위와 $1\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 의 에너지로 노광시 노광전위 등의 전기적 특성을 평가하여 하기 표 2에 기재하였다.

<110> 【표 2】

구분	실시예 1 (하부코팅층에 폴리아미드 및 청상색물질을 포함)	비교예 1 (하부코팅층 없음)	비교예 3 (하부코팅층에 포리아미드 층만 포함)
대전전위(V)	562	547	551
노광전위(V)	78	74	113

<111> 상기 표 2의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본원발명의 감광체는 하부 코팅층의 두께가 약 2미크론으로서 블로킹층으로 작용하여 전도성 지지체로부터의 전자의 유입을 억제할 수 있으며, 전하 수송물질을 넣지 않은 비교예 3의 경우 노광 전위가 많이 상승

했지만 전하 수송물질을 첨가한 실시예 1의 경우에는 하부코팅층이 포함되지 않은 비교예 1과 마찬가지로 노광 전위가 올라가지 않는 안정적인 전기적 특성을 보여주었다.

【발명의 효과】

<112> 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 전자사진 감광체는 전도성 지지체로부터의 전자 유입을 억제하여 화상결함을 최소화하면서도, 하부코팅층에 포함되어 있는 전하 수송 물질로 인하여 노광전위 상승을 억제하여 전기적 특성의 개선이 가능하여 복사기 외에도 레이저 프린터, CRT 프린터, LED 프린터, 액정 프린터 및 레이저 전자 사진 분야에서 사용할 수 있으며, 특히 습식토너 전자사진 현상용으로 유용하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

전도성 지지체;

하부 코팅층; 및

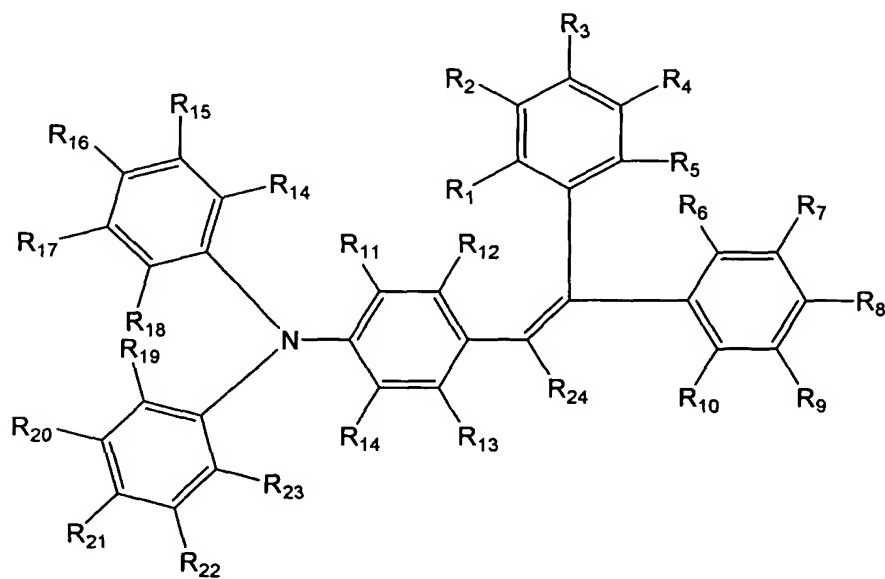
감광층을 포함하며,

상기 하부 코팅층이 유기용매에 가용성인 전하수송물질 및 결합제 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 하부 코팅층에 사용되는 상기 전하수송물질이 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

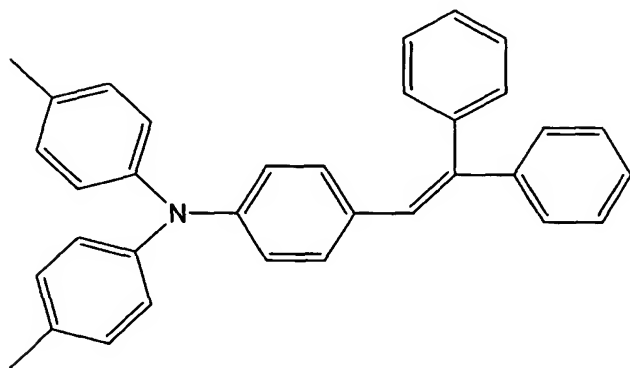
<화학식 1>



(식중, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}$, 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 할로겐화알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타낸다.)

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광제.



【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 하부 코팅층에 사용되는 전하수송물질을 용해하기 위한 용매로서는 알콜계 용매, 할로겐화 용매, 또는 이들을 혼합한 공용매인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광제.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 알콜계 용매가 2-클로로에탄올인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 할로젠화 용매가 1,1,2-트리클로로에탄, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 또는 이들의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 감광체.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 하부 코팅층에 사용되는 결합제 수지가 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리텐, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭시수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 에틸 셀룰로오스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-메틸 셀룰로오스, 폴리우레탄을 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합한 것임을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 결합제 수지가 폴리아미드인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 하부코팅층의 두께가 1 내지 5 μ m인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 감광층이 단층형 또는 적층형인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 감광층이 단층형인 경우, 감광층 내에 전하 생성 물질, 전자 수송 물질, 및 정공 수송 물질을 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 감광층이 적층형인 경우, 감광층이 전하 생성층 및 전하 수송층을 포함하며, 상기 전하수송층은 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 13】

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 감광층 중의 전하 발생 물질이 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료, 퀴논계 안료, 페릴렌계 안료, 인디고계 안료, 비스벤조이미다졸계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 아즈레늄계 염료, 스쿠아륨계 염료, 피릴륨계 염료, 트리아릴 메탄계 염료, 또는 시아닌계 염료의 유기 재료; 및 무정형 실리콘, 무정형 셀렌, 삼방정 셀렌, 텔루륨, 셀렌-텔루륨 합금, 황화카드뮴, 황화안티몬 또는 황화아연의 무기 재료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 14】

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 감광층 중의 정공 수송 물질이 피렌계, 카르보졸계, 히드라존계, 옥사졸계, 옥사디아졸계, 피라졸렌계, 아릴아민계, 아릴메탄계, 벤지딘계, 티아졸계, 스티릴계 등의 질소 함유 고리 화합물 및 축합 다환식 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 15】

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 감광층 중의 전자 수송 물질이 벤조퀴논계, 시아노에틸렌계, 시아노퀴노디메탄계, 플루오레논계, 크산톤계, 페난트라퀴논계, 무수 프탈산계, 티오피란계, 디페노퀴논계의 전하 흡인성 저분자 화합물, 전자 수송성의 고분자 화합물 및 전자 수송성을 갖는 안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 16】

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 감광층이 결합제 수지를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 결합제 수지가 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴 수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카르바졸, 페녹시수지, 에폭시 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알

쿨, 에틸셀룰로스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-에틸셀룰로스, 및 폴리우레탄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 18】

제1항에 있어서, 상기 감광층의 두께가 5 내지 50 μm 의 범위인 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 19】

제1항에 있어서, 상기 감광층이 가소제, 레벨링제, 분산안정제, 산화방지제, 및 광 열화방지제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

【청구항 20】

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 감광체를 채용한 것을 특징으로 하는 전자 사진 현상용 습식 토너.